

Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

REC'D 25 AUG 2003

WIPO PCT

Aktenzeichen:

103 05 963.6

Anmeldetag:

12. Februar 2003

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Härtung und Trocknung von Lackschichten und
Druckfarben

IPC:

C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 D a r m s t a d t

**Härtung und Trocknung von Lackschichten
und Druckfarben**

Härtung und Trocknung von Lacken und Druckfarben

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hellen oder transparenten Halbleitermaterialien als Trocknungs- bzw. Härtingsadditiv von Lacken und Druckfarben.

Viele Materialien werden heutzutage lackiert oder bedruckt. Dadurch wird es möglich Eigenschaften wie die Farbe und auch die Beständigkeit von Materialien zu verbessern. Nachteilig sind die zum Teil langen Trocknungszeiten bzw. die hohe Temperatur bei der Trocknung. Bei der Automobillackierung werden relativ hohe lange Trockenstraßen benötigt um ein Abtrocknen des Lackes vor Applikation der nächsten Lackschicht zu gewährleisten. Ließe sich die Trocknungszeit verkürzen, so könnte der Energiebedarf und die Länge dieser Trocknungsstraßen verringert werden, was mit deutlich niedrigeren Produktionskosten verbunden wäre.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Härtingsbeschleunigung von Lacken und Druckfarben zu finden, das gleichzeitig auf einfache Art und Weise durchgeführt werden kann. Die Härtingsbeschleuniger sollten sich dabei leicht in das Lacksystem bzw. in die Druckfarbe einarbeiten lassen, eine hohe Transparenz aufweisen und nur in geringen Konzentrationen eingesetzt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man die Aushärtung und/oder Trocknung von Lackschichten und Druckfarben dadurch beschleunigen kann, indem man dem Lack bzw. der Druckfarbe in geringen Mengen feinteilige helle oder transparente Halbleitermaterialien zusetzt. Durch die Zugabe dieses Härtingsbeschleunigers werden die Eigenschaften des Lackes und der Druckfarbe gar nicht bzw. nur unwesentlich beeinflusst.

Weiterhin beeinflusst der Härtingsbeschleuniger die Wärmeleitfähigkeit im Lack oder in den Druckfarben. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verteilung der Wärme im Lack bzw. in der Druckfarbe deutlich verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von plättchen- oder kugelförmigen hellen oder transparenten Halbleitermaterialien bzw. mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete kugelförmige, plättchenförmige oder nadelförmige Substrate zur Härtung und/oder Trocknung von Lacken und Druckfarben. Vorzugsweise absorbieren die hellen oder transparenten Halbleitermaterialien im IR-Bereich.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lacke und Druckfarben, die die oxidischen Halbleitermaterialien als Härtungsbeschleuniger bzw. Trocknungsbeschleuniger und/oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

Geeignete helle oder transparente Halbleitermaterialien sind insbesondere plättchenförmiges oder kugelförmiges Indiumoxid, Zinn, Zinnoxid, Antimon sowie deren Gemische.

Geeignete Halbleitermaterialien besitzen in der Regel Partikelgrößen von 0,01 bis 2000 μm , vorzugsweise von 0,5 bis 100 μm , insbesondere von 1 bis 30 μm .

Die Halbleitermaterialien bestehen entweder homogen aus den genannten Halbleitern oder es handelt sich um kugelförmige, nadelförmige oder plättchenförmige Substrate, die mit den genannten Halbleitermaterialien ein oder mehrfach beschichtet sind. Vorzugsweise werden die Substrate nur mit einer Schicht belegt.

Die Substrate können kugelförmig (sphärisch), plättchenförmig oder nadelförmig sein. Die Größe der Partikel ist an sich nicht kritisch. In der Regel haben die sphärischen Teilchen einen Durchmesser von 0,2 - 2000 μm , besonders von 5 - 300 μm und insbesondere von 5 - 60 μm . Bei den besonders bevorzugten Substraten handelt es sich um kugelförmige Substrate. Geeignete plättchenförmige Substrate haben eine Dicke zwischen 0,02 und 5 μm , insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 0,1 und 1000 μm , vorzugsweise zwischen 1 und 500 μm , und insbesondere zwischen 1 und 60 μm .

Bei den Substraten handelt es sich vorzugsweise um natürliche oder synthetische Glimmerplättchen, Graphitplättchen, SiO_2 -Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Fe_2O_3 -Plättchen, Aluminiumplättchen, BiOCl -Plättchen, SiO_2 -Kugeln, Glaskugeln, Glashohlkugeln, TiO_2 -Kugeln, Polymerkugeln, z.B. aus Polystyrol oder Polyamid, Fe_2O_3 -Nadeln oder TiO_2 -Nadeln oder deren Gemische.

Die Beschichtung der plättchenförmigen oder kugelförmigen Substrate mit den Halbleitermaterialien ist entweder bekannt oder kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Vorzugsweise werden die Substrate durch Hydrolyse der entsprechenden Metallsalze, wie z.B. Metallchloride oder Metallsulfate, Metallalkoholate oder Carbonsäuresalze in wässriger oder konventioneller Lösemittellösung beschichtet.

Bei den homogen aufgebauten Halbleitern als auch bei den mit ein oder mehreren Halbleitermaterialien beschichteten Substraten ist das Halbleitermaterial vorzugsweise mikrokristallin aufgebaut.

Besonders bevorzugte Härtungsbeschleuniger sind kugelförmiges Zinn(IV)oxid, Antimon(III)oxid, Indium-Zinn-Oxid (ITO) sowie Glimmerplättchen beschichtet mit ITO, Zinn(IV)oxid oder Antimon(III)oxid sowie deren Gemische.

Besonders bevorzugte Trocknungs- und/oder Härtungsbeschleuniger sind transparente oder helle Halbleitermaterialien mit einem Pulverwiderstand von $< 20 \Omega \cdot \text{m}$, vorzugsweise von $< 5 \Omega \cdot \text{m}$.

Ein besonders bevorzugter Härtungsbeschleuniger ist ein mit Antimon(III)oxid dotiertes Zinn(IV)oxid oder ein damit beschichtetes Substrat, wie z.B. ein Glimmerplättchen. Weiterhin bevorzugt kugelförmige SiO_2 -Partikel beschichtet mit Antimon(III)oxid dotiertem Zinn(IV)oxid.

Neben Antimon(III), vorzugsweise Antimon(III)oxid, sind Halogenide, vorzugsweise Chloride und Fluoride, weiterhin als Dotierstoff geeignet.

Die Dotierung ist abhängig vom eingesetzten Halbleitermaterial und beträgt in der Regel 1 – 30 Gew. %, vorzugsweise 2 - 25 Gew. %, insbesondere 5 - 16 Gew. % bezogen auf das Halbleitermaterial.

- 5 Weiterhin können auch Gemische von Härtingsbeschleunigern eingesetzt werden, wobei dem Mischungsverhältnis keine Grenzen gesetzt sind.

Bevorzugte Gemische sind Indium-Zinn-Oxide mit dotierten Zinn(IV)oxiden und Indium-Zinn-Oxid mit dotierten Zinkoxiden.

10

Dem Lacksystem bzw. der Druckfarbe können auch Gemische aus zwei, drei oder mehr Halbleitermaterialien zugesetzt werden. Die Gesamtkonzentration ist abhängig von der Lack- bzw. Druckfarbenzusammensetzung, sollte aber nicht mehr als 35 Gew. % im Anwendungssystem betragen.

15

Der bzw. die Härtings- und/oder Trocknungsbeschleuniger werden dem Lacksystem bzw. der Druckfarbe vorzugsweise in Mengen von 0,01 - 30 Gew. %, insbesondere von 0,1 - 5 Gew. %, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 - 4 Gew.% zugesetzt.

20

Der Härtingsbeschleuniger wird vor der Applikation auf einen Gegenstand in den Lack bzw. die Druckfarbe eingerührt. Dies erfolgt vorzugsweise unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers oder im Falle schwer dispergierbarer, mechanisch unempfindlicher Härtingsbeschleuniger durch Verwendung einer Perlmühle bzw. einer Schüttelmaschine. Auch andere dem Fachmann bekannte Dispergieraggregate sind möglich. Zuletzt wird der Lack oder die Druckfarbe an der Luft physikalisch abgetrocknet oder durch Oxidation, Kondensation, thermisch, bevorzugt unter Anwendung von IR-Bestrahlung, ausgehärtet.

30

Durch den Härtings- und/oder Trocknungsbeschleuniger wird die Härtings- und/oder Trocknungszeiten der Lackschicht bzw. der Druckfarbe in der Regel auf ca. 1/3 der ursprünglichen Trocknungszeit verkürzt.

35

Insbesondere bei Druckfarben und Lacksystemen, die mittels IR-Strahlung aushärten bzw. trocknen, werden deutlich verkürzte Trocknungszeiten beobachtet.

- 5 Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass sich die Beschleunigung der Aushärtung auch auf darüberliegende Lackschichten stark positiv auswirkt. Weiterhin wird die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Lackschichten verbessert.
- 10 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Druckfarben und Lackschichten, die die Halbleitermaterialien als Trocknungs- und/oder Härtingsbeschleuniger enthalten. Zu den geeigneten Lacksystemen zählen insbesondere thermisch härtende Lacke auf Lösemittel- oder Wasserbasis, IR-Lacke, Pulverlacke, Schmelzlacke, aber auch
- 15 Folienapplikation und Kunststoff schweißen, sowie Lösemittel-haltige oder wässrige Druckfarben für alle gängigen Druckarten, wie z.B. den Tiefdruck, Flexodruck, Buchdruck, Textildruck, Offset-Druck, Siebdruck, Sicherheitsdruck,
- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiele

25 Beispiel 1a (Vergleich)

- 30 In einen physikalisch trocknenden handelsüblichen Polyester/Acrylat-Klar-Lack werden 10 Gew.% TiO_2 Kronos 2310 (TiO_2 -Pigment der Teilchengröße von ca. 300 nm) berechnet auf die Lackformulierung durch Dispergieren mit Zirkoniumdioxid-Kugeln (Durchmesser 3 µm) eingearbeitet. Die Dispergierung erfolgt in einem Dispermat bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,6 m/s, 1 Stunde bei 20 °C.

Beispiel 1b

5 Analog Beispiel 1a werden in einen physikalisch trocknenden Polyester/
Acrylat-Lack 8 Gew. % TiO_2 Kronos 2310 und 2 Gew.% Trocknungsadditiv
(ein mit Antimon(III)oxid dotiertes Zinndioxid der Teilchengröße von ca. 1
 μm) berechnet auf die Lackformulierung durch Dispergieren mit
Zirkoniumdioxid-Kugeln eingearbeitet.

Beispiel 1c: Meßergebnisse

10

Lackproben aus Beispiel 1a und 1b werden auf Q-Panels bei einer
Schichtdicke von 200 μm nass aufgerakelt. Die Trockenschichtdicke
beträgt $25 \pm 2 \mu\text{m}$.

15

Die lackierten Proben aus Beispiel 1a und Beispiel 1b werden 5 min
abgedunstet und einer Bestrahlung mit IR-Radiatoren von der
Gesamtleistung 3 kW aus der Entfernung 50 cm ausgesetzt. Die
Bestrahlungsdauer wird dabei zwischen 5, 10 und 15 min variiert. Die
Kontrolle der Trocknung/Aushärtung erfolgt unter Einsatz eines
20 Mikrohärtegerätes Fischerscope bei Raumtemperatur unmittelbar nach der
IR-Bestrahlung unter Anwendung eines Diamantindentors und einer
Endlastkraft von 3 mN. Jede Messung wird dreimal durchgeführt und der
Mittelwert aus den einzelnen Meßergebnissen gebildet.

25

Die Messergebnisse der Mikrohärtungen nach unterschiedlicher Dauer der
IR-Bestrahlung der Lackproben sind numerisch in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

30

IR-Bestrahlungsdauer min	Mikrohärte/Lack <u>ohne</u> Additiv N/mm ²	Mikrohärte/Lack <u>mit</u> Additiv N/mm ²
5	$24,0 \pm 1,2$	$34,0 \pm 5,8$
10	$31,6 \pm 1,6$	$37,0 \pm 2,6$
15	$32,2 \pm 0,6$	$37,2 \pm 2,4$

35

Aus den Mikrohärtemessungen ist eindeutig ersichtlich, dass die Zugabe
des Trocknungsadditivs die Trocknung/Aushärtung des physikalisch

trocknenden Lackes beschleunigt. Bereits nach 5 Minuten IR-Bestrahlung der Lackprobe mit dem Trocknungsadditiv ist der HärteWert größer als der für die Lackprobe ohne Additiv nach 15 Minuten IR-Bestrahlung. Durch die Zugabe des Trocknungsadditivs wird sowohl die Zeitdauer zum staubtrockenen Zustand als auch die vollständige Aushärtung des physikalisch trocknenden Lacks deutlich verkürzt.

5

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verwendung von hellen oder transparenten plättchen- oder kugelförmigen Halbleitermaterialien bzw. mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete kugelförmige, nadelförmige oder plättchenförmige Substate zur Aushärtung und/oder Trocknung und/oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Lackschichten und Druckfarben.
2. Verwendung von Halbleitermaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleitermaterialien homogen aus hellen oder transparenten Halbleitermaterialien oder Sulfiden aufgebaut sind oder als Beschichtung auf ein plättchenförmiges kugelförmiges, oder nadelförmiges Substrat aufgebracht sind.
3. Verwendung von Halbleitermaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial Indium(III)oxid, Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon(III)oxid, Zinn(IV)oxid, Zinkoxid oder ein Gemisch der genannten Halbleitermaterialien enthält.
4. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe der Glimmerplättchen, Graphitplättchen, SiO_2 -Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Fe_2O_3 -Plättchen, Aluminiumplättchen, BiOCl -Plättchen, SiO_2 -Kugeln, Glaskugeln, Glashohlkugeln, TiO_2 -Kugeln, Polymerkugeln, Fe_2O_3 -Nadeln, TiO_2 -Nadeln oder deren Gemische.
5. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleitermaterialien mit Antimon(III) oder Halogeniden dotiert sind.
6. Verwendung von dotierten Halbleitermaterialien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial ein mit Antimon(III)oxid dotiertes Zinn(IV)oxid ist.

7. Verwendung von Halbleitermaterialien nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierung 1 – 30 Gew.% bezogen auf das Halbleitermaterial beträgt.

5 8. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial mikrokristallin aufgebaut ist.

10 9. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die oxidischen Halbleitermaterialien Partikelgrößen von 0,01 bis 2000 µm aufweisen.

15 10. Lackschichten und Druckfarben, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere helle oder transparente plättchenförmige oder kugelförmige Halbleitermaterialien bzw. mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete kugelförmige, plättchenförmige oder nadelförmige Substrate als Härtings- und/oder Trocknungsadditiv enthalten.

20 11. Lackschichten und Druckfarben nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 - 30 Gew.% an Halbleitermaterialien bezogen auf die Lack bzw. Druckfarbe als Härtings- und/oder Trocknungsadditiv enthalten.

25

30

35

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hellen oder transparenten kugelförmigen oder plättchenförmigen Halbleitermaterialien bzw. mit diesen Halbleitermaterialien beschichtete plättchenförmige, kugelförmige oder nadelförmige Substrate als Härtings- und/oder Trocknungsadditiv und/oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Lackschichten und Druckfarben.

5

10

15

20

25

30

35